

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

- (51) International Patent Classification ⁶: A1 WO 9602323A1
 B01J 29/04, C 07D 301/12 Publication date: February 1, 1996
 (01.02.96)
- (21) International reference: PCT/EP95/02651
- (74) Joint representative: BASF AG, D-67056 Ludwigshafen (DE)
- (22) International application date: July 7, 1995 (07.07.95)
- (30) Priority data: (81) Countries party to the convention:
 P 44 25 672.8 AU, BO, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU,
 July 20, 1994 JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SO, SK, UA, US,
 (20.07.94) DE europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB,
 GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) Applicant (for all countries party to the convention except the US): BASF
 AG [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)

Published
 With international search report.
 Before the expiration of the deadline
 allowed for modification of the claims.
 Publishing will be repeated in case
 there are modifications.

- (72) Inventor(s); and
 (75) Inventor(s)/applicant(s) (only for the US):

MÜLLER, Ulrich (DE/DE);
 Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). LINGELBACH,
 Peter (DE/DE); Kanalstrasse 81, D-67063 Ludwigshafen
 (DE). BÄSSLER, Peter (DE/DE); Maria-Mandel-Strasse
 18, D-68519 Viernheim (DE). HARDER, Wolfgang
 (DE/DE); Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE).
 ELLER, Karsten (DE/DE); Deutsche Strasse 19, D-67059
 Ludwigshafen (DE). KOHL, Veronika (DE/DE); Berliner
 Allee 18, D-64295 Darmstadt (DE). DEMBOWSKI, Jürgen
 (DE/DE); Schillerstrasse 30, D-67307 Gölshausen (DE).
 RIEBER, Norbert (DE/DE); Liebfrauenstrasse 1c, D-68259
 Mannheim (DE). FISCHER, Maria (DE/DE); Elbinger
 Weg 1, D-67071 Ludwigshafen (DE).

54 Title: OXIDATION CATALYST, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND OXIDATION
 PROCESS USING THE SAID OXIDATION CATALYST

(57) Abstract

The invention concerns a titanium or vanadium silicalite-based oxidation catalyst having a zeolitic structure and containing between 0.01 and 20 wt % of one or a plurality of platinum metals from the group comprising ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. The invention is characterized in that the platinum metals are each present in at least two different bond energy states and preferably do not contain any metal-to-metal bonds.

Oxidation Catalyst, Process for Its Preparation and Oxidation
Process using the Said Oxidation Catalyst

Description

The present invention concerns a new oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolite structure and containing platinum metals, a process for its preparation as well as various oxidation processes using this oxidation catalyst.

Titanium silicalites which contain platinum metal are known as oxidation catalysts. Thus in literature reference J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, pages 1446-1447 (1) the hydroxylation is described of benzene and hexane via titanium silicalites containing palladium. JP-OS 92/352771 (2) concerns the preparation of propylene oxide from propene, hydrogen and oxygen using a titanium silicalite catalyst containing palladium.

Such oxidation catalysts known from the prior art have disadvantages, however. The catalysts are often only suitable for a narrowly limited application purpose. Selectivity, conversion, space-time yield or lifetime are often also parameters which require improvement.

The problem of the present invention was to furnish a universally applicable, simple-to-repair and efficient oxidation catalyst which no longer has the disadvantages of the prior art.

Accordingly an oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolite structure containing from 0.01 to 20 wt.-% of one or several platinum metals from the group of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum was found which is characterized by the fact that the platinum metals are present at any given time in at least two different bond energy states.

In the sense of the invention it is critically important that the oxidation catalyst before its application contain the platinum metals in the said special modification of the mixture of various bond energy states. The various bond energy states on a formal basis correspond to various oxidation stages of the metals. In a preferred embodiment there are two, three, four or five various bond energy states present.

With the presence of two different bond energy states this may be, for example a mixture of species of the oxidation stage 0 and +1, 0 and +2, 0 and +3 or 0 and +4. The two species are normally present in a ratio of 5:95 to 95:5, especially 10:90 to 90:10.

With the presence of three different bond energy states this may be, for example, a mixture of species of the oxidation stage of 0, +1 and +2 or 0, +2 and +3 or 0, +2 and +4 or 0, +1 and +3 or 0, +1 and +4 or 0, +3 and +4. The three species are normally present in a ratio of (0.05-20):(0.05-20):1, especially (0.1-10):(0.1-10):1.

In addition mixtures of four or more different oxidation stages may also be present, for example of 0, +1, +2 and +3 or 0, +1, +2 and +4 or 0, +2, +3 and +4 or 0, +1, +3 and +4 or 0, +1, +2, +3 and +4. The species are present here in similar weight ratios with respect to one another just as in the mixtures of two or three different oxidation stages.

Palladium is preferred among the platinum metals. In an especially preferred embodiment the palladium is present in two or three different bond energy states.

The bond energy states on the surface of the catalyst can be most easily characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Thus in a typical mixture of three species of palladium, the corresponding values for the energies of

the Pd-3d_{5/2} state are 335.0-335.4 eV, 336-336.6 eV and 337.1-337.9 eV which formally speaking corresponds to the oxidation stages Pd⁰, Pd¹⁺ and Pd²⁺.

In the oxidation catalysts of the invention it is especially advantageous to apply the platinum metals in such a way that no metal-metal bonds become active and metal-zeolite bonds predominate. It is especially evident from X-ray fine structure studies (EXAFS) that it is essential when palladium is present that palladium-oxygen lengths of 2.02 ± 0.02 Å occur almost exclusively and palladium-palladium lengths should be avoided such as in expanded palladium metal or palladium agglomerates of 2.74 ± 0.02 Å as well as palladium-palladium lengths of 3.04 ± 0.02 Å such as in palladium(II) oxide.

Known titanium or vanadium silicalites with a zeolite structure, preferably with a pentasil-zeolite structure, especially types with the X-ray photographic coordination with the MFI-, MEL- or MFI/MEL mixed structure form the basis for the oxidation catalyst of the invention. Zeolites of this type are described, for example in [the work by] W. M. Meier and D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, second edition, 1987. Zeolites containing titanium with the structure of ZSM-48, ferrierite or B-zeolite are also conceivable.

In the oxidation catalyst of the invention the titanium of silicalite may be partly or completely replaced by vanadium. The molar ratio of titanium and/or vanadium with respect to the sum of silicon plus titanium and/or vanadium, as a rule, lies in the range from 0.01:1 to 0.1:1.

The content of known platinum metals in the oxidation catalyst of the invention is 0.01 to 20 wt.-%, preferably 0.1 to 10 wt.-%, especially 0.2 to 5 wt.-% with respect to the total weight of the oxidation catalyst.

In addition to the said platinum metals, the oxidation catalyst of the invention may also be further modified with one or several elements from the

group of iron, cobalt, nickel, rhenium, silver and gold. These elements are usually contained in an amount of 0.01 to 10 wt.-%, especially 0.05 to 5 wt.-% with respect to the total weight of the oxidation catalyst.

The oxidation catalyst of the invention advantageously is prepared by impregnating or reacting titanium or vanadium silicalites with zeolite structure with salt solutions, chelate complexes or carbonyl complexes of platinum metals and this mode of preparation is characterized by adjusting the necessary distribution of the bond energy states of the platinum metals following impregnation or reaction by means of suitable reducing or oxidizing conditions.

Consequently the applying of the platinum metals may occur, for example by impregnation with a platinum metal salt solution, especially in the +2 to +4 oxidation stage from a purely aqueous, purely alcoholic or aqueous-alcoholic mixture at temperatures of 20 to 90°C, especially 30 to 55°C. By way of salts one may use here, for example the corresponding chlorides, acetates or their tetraamine [literally tetramin] complexes, in the case of palladium we should mention here palladium(II) chloride, palladium(II) acetate and the palladium(II) tetraamine chlorocomplex. The amount of metal salts should be selected here in such a way that concentrations of 0.01 to 20 wt.-% of platinum metal are achieved for the resulting oxidation catalyst.

The reaction with the corresponding chelate complexes of the platinum metals in nonpolar solvents also comes into consideration here, perhaps with acetyl acetonates, acetonyl acetonates or phosphine complexes.

Application is also possible in the form of the corresponding carbonyl complexes of the platinum metals. Work is done here advantageously in the gaseous phase under high pressure or impregnation occurs with these carbonyl complexes in supercritical solvents such as CO₂.

After optionally required drying and/or optionally a firing step [Brennschritt] of the catalyst precursor obtained in this way the distribution of the bond energy states is adjusted preferably by partly reducing the existing higher oxidation stages of the platinum metals, especially by hydrogenation in a hydrogen atmosphere. If the platinum metals are already in oxygen stage 0, then there must be a partial oxidation when they are applied as carbonyl complexes.

In a preferred embodiment the oxidation catalyst of the invention is impregnated with salt solutions of platinum metals in the oxidation +2 to +4 stage and the dried catalyst is then hydrogenated in a hydrogen atmosphere and this procedure is characterized by the fact that the hydrogenation is carried out at temperatures of 20 to 120°C, especially 25 to 100°C, especially 30 to 70°C.

If a temperature which is too high is selected during this partial reduction by hydrogenation in a hydrogen atmosphere then the platinum metals are present almost exclusively in oxidation stage 0, that is to say, as metals and in the form of larger agglomerates which is discernable in the microscopic picture when metal clusters occur of sizes greater than 1.0 nm.

The above-mentioned titanium or vanadium silicalites with a zeolite structure, especially here those with MFI-pentasil zeolite structure, as a rule, are prepared by crystallizing a synthesis gel consisting of water, a titanium or vanadium source and silicon dioxide in a suitable way by adding organic compounds containing nitrogen ("stencil compounds") under hydrothermal conditions and if necessary with the adding of ammonia, alkali or fluoride as mineralizers. By way of organic compounds which contain nitrogen one may use, for example 1,6-diaminohexane or salts or the free hydroxide of tetraalkyl ammonium, especially tetrapropyl ammonium.

In the preparation of titanium or vanadium silicalites contamination with larger amounts of alkali or alkaline earth compounds has to be avoided; one should strive for alkali contents (especially sodium or potassium) < 100 ppm in order later to obtain a sufficiently active oxidation catalyst.

The crystallization of the phase-pure structure of the titanium or vanadium silicalite takes place preferably at temperatures of $140-190^{\circ}\text{C}$, especially $160-180^{\circ}\text{C}$ within a time span of two to seven days and even after about four days a well crystallized product is obtained. By means of vigorous stirring and a high pH of 12-14 during the crystallization the synthesis time, on the one hand, and the size of the crystallite, on the other hand, can clearly be reduced.

For example, primary crystallites of 0.05 to $0.5\ \mu\text{m}$ are advantageous, especially however those of sizes less than $0.2\ \mu\text{m}$ in the average particle diameter.

After the crystallization the titanium or vanadium silicalite can be filtered off using known methods, washed and dried at $100-120^{\circ}\text{C}$.

In order to remove the amine or tetraalkyl ammonium compounds still present in the pores, the material may be subjected to an additional thermal treatment in air or under nitrogen. It is advantageous here to undertake the burning up of the template under conditions which limit the temperature rise to values of $< 550^{\circ}\text{C}$.

In order to modify the oxidation catalyst of the invention one may use in addition to the said additives of platinum metals and miscellaneous elements the methods of deformation known from the current prior art with the help of a binding agent, ion exchange and surface modification, for example by means of chemical vapor deposition (CVD) or chemical derivatization such as perhaps silylation.

The presence of the catalyst functions required for an oxidation reaction can be tested by IR spectroscopy; at 550 cm^{-1} and 960 cm^{-1} significant bands occur which indicate the presence of the desired solid crystallinity as well as the required oxidation activity.

The oxidation catalyst of the invention may be used with good effect in a series of oxidation reactions. Of special interest here is the epoxidation of olefins and the preparation of hydrogen peroxide.

Therefore, the subject matter of the present invention is also a process for preparing epoxides from olefins, hydrogen and oxygen which is characterized by reacting the olefins heterogeneously-catalytically using the oxidation catalyst of the invention.

Regardless of the olefin to be reacted, the epoxidation of the invention may be carried out in the liquid phase, in the gaseous phase or even in the supercritical phase. Here the catalyst is used in liquids preferably as a suspension, whereas in gaseous phases or in the supercritical procedure a fixed-bed arrangement is advantageous.

If the epoxidation is undertaken in the liquid phase then the work is done preferably at a pressure of 1 to 10 bars and in a suspension procedure in the presence of solvents. Alcohols are suitable as solvents, for example methanol, ethanol, isopropanol or tert.-butanol or mixtures thereof and especially water. Mixtures of the said alcohols may also be used. In certain cases the use of water or solvent systems containing water brings about a clear increase of selectivity of the desired epoxide as opposed to pure alcohols as solvent(s).

The epoxidation of the invention is undertaken, as a rule, at temperatures of -5 to 70°C , especially 20 to 50°C . The molar ratio of hydrogen to oxygen may be varied usually within the range of $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:10$ to $1:1$ and $1:2.5$ to $1:1$ is

especially advantageous. As a rule, the molar ratio of oxygen to olefin is 1:1 to 1:3, preferably 1:1.5 to 1:1.7. Any inert gas may be added [zufahren] as carrier gas, nitrogen is especially well suited.

The applied olefin may be any organic compound which contains at least one ethylenically unsaturated double bond. It may be of an aliphatic, aromatic or cycloaliphatic nature. It may consist of a linear or a branched structure. The olefin preferably will contain 2 to 30 C atoms. More than one ethylenically unsaturated double bond may be present such as in dienes or trienes. The olefin may also contain functional groups such as halogen atoms, carboxyl groups, carbon ester functions, hydroxyl groups, ether bridges, sulfide bridges, carbonyl functions, cyano groups, nitro groups or amino groups.

Typical examples of such olefins are ethylene, propene, 1-butene, cis- and trans-2-butene, 1,3-butadiene, pentenes, isoprene, hexenes, octenes, nonenes, decenes, undecenes, dodecenes, cyclopentene, cyclohexene, dicyclopentadiene, methylene cyclopropane, vinyl cyclohexane, vinyl cyclohexene, allyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, vinyl acetic acid, allyl alcohol, allyl acrylates, alkyl methacrylates, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, esters and glycerides of such unsaturated fatty acids, styrene, α -methylstyrene, divinyl benzene, indene and stilbene. Even mixtures of the said olefins may be epoxidized using the process of the invention.

The process of the invention is especially well suited for epoxidizing propene into propylene oxide.

The subject matter of the present invention is also a process for preparing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen which is characterized by carrying out the reaction heterogeneously-catalytically using the oxidation catalyst of the invention.

Just as in the epoxidation of the invention, so also here in the liquid phase one may work in a suspension procedure or in the gaseous phase or in the supercritical phase one may work with a fixed-bed arrangement. With respect to the temperature and the solvent to be applied, that which was stated there is also valid. In a system which contains a carrier gas the pressure may be up to 100 bars. The molar ratio of $H_2:O_2$ is preferably 1:15 to 1:1, especially 1:10 to 1:1.

A regeneration of the oxidation catalyst of the invention is also possible in a simple way. Deactivated catalysts can be reactivated by means of controlled burning off of layers of carbon in the temperature range from 350 to 650°C and subsequent reduction, for example with hydrogen.

When coating occurs, the catalyst may also be regenerated by means of a simple washing process. As needed, the washing process may be carried out in the neutral, acidic or basic pH range. If necessary the activity of the catalyst may also be regenerated by means of a mineral acid hydrogen peroxide solution.

The following examples will describe the invention in greater detail without, however this implying any sort of limitation.

Example 1

This example describes the crystallization of titanium silicalite.

For this purpose 455 g of tetraethyl orthosilicate was introduced into a 4-necked flask (2 liter content) and from a dropping funnel within 30 minutes it was mixed with 15 g of tetraisopropyl orthotitanate with stirring (250 rpm, flat blade agitator). A colorless, clear mixture formed. It was then mixed with 800 g of a 20 wt.-% aqueous tetrapropyl ammonium hydroxide solution (alkali content < 10 ppm) and it was stirred for another hour. At 90°C to 100°C the alcohol

mixture formed by hydrolysis (about 450 g) was distilled off. It was topped off with 1.5 liters of deionized water and the moderately, slightly opaque sol was poured into a 2.5 liter autoclave with an agitator. With a warm-up rate of $3^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ the sealed autoclave (anchor agitator, 200 rpm) the autoclave was brought up to a reaction temperature of 175°C . After 92 hours the reaction was finished. The cooled reaction mixture (white suspension) was centrifuged and washed till neutral several times with water. The resulting solid was dried at 110°C within 24 hours (weight 149 g). Then under air at 500°C within five hours the template still present in the zeolite was burned off (calcination loss 14 wt.-%).

The pure white powder, according to the wet-chemical analysis, had a Ti content of 1.5 wt.-% and a residual alkali content (potassium) below < 0.01 wt.-%. The yield (calculated in terms of applied SiO_2) amounted to 97%. The crystallite size was about $0.1\text{-}0.15\ \mu\text{m}$ and the product showed bands typical in IR at $960\ \text{cm}^{-1}$ and $550\ \text{cm}^{-1}$.

Example 2

In order to impregnate with palladium a flesh-colored solution was first prepared with 0.515 g of palladium(II) chloride and 120 g of ammonium solution (25 wt.-% in water) with stirring at room temperature. 60 g of the freshly prepared titanium silicalite of example 1 was suspended in a round flask in 130 g of deionized water. The total amount of the prepared Pd-tetraamine chlorocomplex was added to this and stirred for one hour in a rotation evaporator at room temperature under normal pressure. The suspension was then condensed by evaporation at $90\text{-}100^{\circ}\text{C}$ under a vacuum (5 mbar). The white product was used further directly for the reduction.

In a laboratory rotary kiln (quartz glass, diameter 5 cm, length in the heating zone 20 cm) 20 g of the Pd-impregnated product was reduced within 90 minutes at a temperature of 50°C with a gas mixture of 20 l/h of nitrogen and 1 l/h of hydrogen at a furnace rotation of 50 rpm.

The finished product had a bright color and when subjected to transmission-electron microscopic analysis (TEM) it showed no metallic palladium clusters of sizes greater than 1.0 nm. The palladium content was determined by wet chemistry to be 0.49 wt.-%. By means of XPS the three bond energy states mentioned above of the Pd-3d_{5/2} photoelectron were found (formally corresponding to the oxidation stages +2, +1 and 0).

EXAFS measurements on this specimen showed a signal for Pd-O or Pd-N bond lengths of 2.02 ± 0.02 Å. Pd-Pd bond lengths of 2.74 ± 0.02 Å or 3.04 ± 0.02 Å were not observed.

Example 3

With the catalyst of example 2 in a pressure apparatus with explosion protection the reaction of hydrogen and oxygen with conversion into hydrogen peroxide was studied in the suspension procedure at 25-30°C.

For this purpose, 0.1 g of catalyst was suspended in the pressure reactor in 10 ml of tertiary butanol as solvent and it was treated at room temperature with 0.1 l/min. of hydrogen for 30 minutes. Afterwards the reactor was charged [aufpressen] with 40 bars of nitrogen and the pressure was adjusted to 10 ml/min. of hydrogen and 100 ml/min. of oxygen was dispensed for 4.5 hours. From the total amount of 0.132 mole of hydrogen and 1.32 mole of oxygen after relaxation in the reaction discharge 0.281 wt.-% hydrogen peroxide was detected titrimetrically by means of iodometry.

When the experiment was repeated in deionized water as solvent a total of 0.196 wt.-% of hydrogen peroxide formed from 0.129 mole of hydrogen and 1.29 mole of oxygen.

If methanol were used as solvent then 0.382 wt.-% of hydrogen peroxide formed in the reaction discharge from 0.129 mole of hydrogen and 1.29 mole of oxygen.

Example 4

This example explains the one-stage preparation of propylene oxide from propene, hydrogen and oxygen in the catalyst prepared on the basis of examples 1 and 2 with tertiary butanol as solvent.

In a pressure reactor made of glass 1 g of catalyst of example 2 was suspended with stirring in 60 ml of tertiary butanol as solvent and it was treated with hydrogen gas for 30 minutes with 0.45 l/h of hydrogen. At 45°C and at a pressure of 1 bar a gas mixture was then introduced made up of 4 ml/h of propene, 0.45 l/h of hydrogen, 0.45 l/h of oxygen and 1.5 l/h of nitrogen.

After five hours a 0.6% propene conversion was found from a gas-chromatographic analysis with a selectivity for propane of 90.4% and for propylene oxide of 9.4%.

Example 5

This example explains the one-stage preparation of propylene oxide from propene, hydrogen and oxygen based on the catalyst prepared in examples 1 and 2 with methanol as solvent.

In a pressure reactor made of glass 1 g of catalyst from example 2 was suspended with stirring in 60 ml of methanol as solvent and it was treated with

hydrogen gas for 30 minutes with 0.45 l/h. At 22°C and at a pressure of 1 bar a gaseous mixture was then introduced made up of 4 ml/l of propene, 0.9 l/h of hydrogen, 0.9 l/h of oxygen and 3 l/h of nitrogen.

After 17 hours a 1.8% propene conversion was found from the gas-chromatic analysis with a selectivity for propane of 94[?]% and for propylene oxide of 5.2%.

Example 6

This example explains the one-stage preparation of propylene oxide from propene, hydrogen and oxygen in the catalyst prepared on the basis of examples 1 and 2 with water as solvent.

In a pressure reactor made of glass 1 g of catalyst from example 2 was suspended with stirring in 60 ml of deionized water as solvent and it was gassed for 30 minutes with 0.45 l/h of hydrogen. At 50°C and at a pressure of 1 bar a gas mixture was introduced which was made up of 4 ml/l of propene, 0.90 l/h of hydrogen, 0.90 l/h of oxygen and 3 l/h of nitrogen.

After three hours a 1.4% propene conversion was found from the gas-chromatic analysis with a selectivity for propane of 5.9% and for propylene oxide of 94.0%, after five hours a 1.8% propene conversion was found with a selectivity for propylene oxide of 92.3% and after 20 hours a 1.1% propene conversion was found with a selectivity for propylene oxide of 91.1%.

Patent Claims

1. Oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolite structure and containing 0.01 to 20 wt.-% of one or several platinum metals from the group of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum, characterized by the platinum metals being present at any given time in at least two different bond energy states.
2. Oxidation catalyst of claim 1 with a 0.01 to 20 wt.-% palladium content, characterized by the palladium being present in two or three different bond energy states.
3. Oxidation catalyst of claim 1 or 2 with an additional content of one or several elements from the group of iron, cobalt, nickel, rhenium, silver and gold.
4. Oxidation catalyst of claims 1 through 3 with a molar ratio of titanium and/or vanadium to the sum of silicon plus titanium and/or vanadium of 0.01:1 to 0.1:1.
5. Process for preparing an oxidation catalyst based on claims 1 through 4 by impregnating or reacting titanium or vanadium silicalites with zeolite structure with salt solutions, chelate complexes or carbonyl complexes of platinum metals, characterized by adjusting the necessary distribution of the bond energy states of the platinum metals following impregnation or reaction by means of suitable reducing or oxidizing conditions.
6. Process for preparing an oxidation catalyst of claim 5 by impregnating with salt solutions of the platinum metals in the +2 to +4 oxidation stage and then hydrogenating the dried catalyst in a hydrogen atmosphere, characterized by carrying out the hydrogenation at temperatures of 20 to 120°C.

7. Process for preparing epoxides from olefins, hydrogen and oxygen, characterized by reacting the olefins heterogeneously-catalytically using an oxidation catalyst of claims 1 through 4.

8. Process for preparing epoxides of claim 7, characterized by carrying out the reaction in the presence of water.

9. Process for preparing propylene oxide based on claim 7 or 8.

10. Process for preparing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, characterized by carrying out the reaction heterogeneously-catalytically using an oxidation catalyst based on claims 1 through 4.

Oxidation Catalyst, Process for its Preparation
and Oxidation Process using the Oxidation Catalyst

Summary

Oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolite structure and containing 0.01 to 20 wt.-% of one or several platinum metals from the group of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum, characterized by the platinum metals at any given time being present in at least two different bond energy states and preferably having no metal-metal bonds.

PCT
WELTORGANISATION
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

B01J 29/04, C07D 301/12

A1

WO 9602323A1

Veröffentlichungsdatum:

1. Februar 1996 (01.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02651

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juli 1995 (07.07.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 25 672.8 20. Juli 1994 (20.07.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). LINGELBACH, Peter [DE/DE]; Kanalstrasse 81, D-67063 Ludwigshafen (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viernheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). ELLER, Karsten [DE/DE]; Deutsche Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE). KOHL, Veronika [DE/DE]; Berliner Alle 18, D-64295 Darmstadt (DE). DEMBOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Göllheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). FISCHER, Martin [DE/DE]; Elbinger Weg 1, D-67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: OXIDATION CATALYST, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND OXIDATION PROCESS USING SAID OXIDATION CATALYST

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND OXIDATIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DES OXIDATIONSKATALYSATORS

(57) Abstract

The invention concerns a titanium or vanadium silicalite-based oxidation catalyst having a zeolite structure and containing between 0.01 and 20 wt % of one or a plurality of platinum metals from the group comprising ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. The invention is characterized in that the platinum metals are each present in at least two different bond energy states and preferably do not contain any metal-to-metal bonds.

(57) Zusammenfassung

Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen und vorzugsweise keine Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Oxidationskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und
Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt an Platinmetallen, ein Verfahren zu
10 seiner Herstellung sowie verschiedene Oxidationsverfahren unter Verwendung dieses Oxidationskatalysators.

Platinmetallhaltige Titansilikalite sind als Oxidationskatalysatoren bekannt. So wird in der Literaturstelle J.Chem. Soc.,
15 Chem.Comm., 1992, S. 1446-1447 (1) die Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titansilikaliten beschrieben. Die JP-OS 92/352771 (2) betrifft die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansilikalit-Katalysators.

20 Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Oxidationskatalysatoren weisen jedoch Nachteile auf. Vielfach sind die Katalysatoren nur für einen eng begrenzten Anwendungszweck geeignet. Selektivität, Umsatz, Raum-Zeit-Ausbeute oder Lebensdauer
25 sind auch noch oft verbesserungsbedürftige Parameter.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen universell verwendbaren, einfach herzustellenden und effizient wirkenden Oxidationskatalysator bereitzustellen, der die Nachteile des
30 Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde ein Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus
35 der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin gefunden, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen.

40 Im Sinne der Erfindung ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Oxidationskatalysator vor seinem Einsatz die Platinmetalle in der genannten speziellen Modifikation der Mischung aus verschiedenen Bindungsenergiezuständen enthält. Die verschiedenen Bindungsenergiezustände entsprechen formell verschiedenen Oxi-
45 dationsstufen der Metalle. In einer bevorzugten Ausführungsform

2

liegen zwei, drei, vier oder fünf verschiedene Bindungsenergiezustände vor.

- Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen
- 5 kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0 und +1, 0 und +2, 0 und +3 oder 0 und +4 sein. Die beiden Species liegen normalerweise im Verhältnis von 5:95 bis 95:5, insbesondere 10:90 bis 90:10 vor.
- 10 Beim Vorliegen von drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0, +1 und +2 oder 0, +2 und +3 oder 0, +2 und +4 oder 0, +1 und +3 oder 0, +1 und +4 oder 0, +3 und +4 sein. Die drei Species liegen normalerweise im Verhältnis von
- 15 (0,05-20):(0,05-20):1, insbesondere (0,1-10):(0,1-10):1 vor.

- Es können weiterhin auch Mischungen aus vier oder mehr verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise aus 0, +1, +2 und +3 oder 0, +1, +2 und +4 oder 0, +2, +3 und +4 oder 0, +1,
- 20 +3 und +4 oder 0, +1, +2, +3 und +4. Die Species liegen hierbei in ähnlichen Gewichtsverhältnissen zueinander wie bei den Mischungen aus 2 oder 3 verschiedenen Oxidationsstufen vor.

- Unter den Platinmetallen wird Palladium bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor.
- 25

- Die Bindungsenergiezustände an der Oberfläche des Katalysators können am einfachsten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie
- 30 (XPS) charakterisiert werden. So liegen bei einer typischen Mischung von drei Palladiumspecies die entsprechenden Werte für die Energien des Pd-3d_{5/2}-Zustandes bei 335,0-335,4 eV, 336-336,6 eV und 337,1-337,9 eV, was formell den Oxidationsstufen Pd⁰, Pd¹⁺ und Pd²⁺ entspricht.

- 35 Bei den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren ist es besonders vorteilhaft, die Platinmetalle derart aufzubringen, daß keine Metall-Metall-Bindungen wirksam werden und Metall-Zeolith-Bindungen überwiegen. Insbesondere aus Untersuchungen der Röntgenfeinstruktur (EXAFS) geht hervor, daß es beim Vorliegen von
- 40 Palladium wesentlich ist, daß nahezu ausschließlich Palladium-Sauerstoff-Bindungsabstände von $2,02 \pm 0,02$ Å auftreten und Palladium-Palladium-Abstände wie bei ausgedehntem Palladium-Metall oder Palladium-Agglomeraten von $2,74 \pm 0,02$ Å sowie Palladium-Palladium-Abstände von $3,04 \pm 0,02$ Å wie in
- 45 Palladium(II)-oxid vermieden werden.

3

Die Basis für den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator bilden bekannte Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., 1987, beschrieben. Denkbar sind weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, Ferrierit oder β -Zeolith.

10

Im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator kann das Titan des Silikalits teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im

15 Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Der Gehalt an den genannten Platinmetallen im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die

20 Gesamtmasse des Oxidationskatalysators.

Außer mit den genannten Platinmetallen kann der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator noch zusätzlich mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold modifiziert sein. Diese Elemente sind dann üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators, enthalten.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator wird zweckmäßigerweise durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der Platinmetalle hergestellt, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.

So kann das Aufbringen der Platinmetalle beispielsweise durch Imprägnieren mit einer Platinmetallsalzlösung, insbesondere in der Oxidationsstufe +2 bis +4, aus rein wäßriger, rein alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischung bei Temperaturen von 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 55°C, erfolgen. Als Salze können dabei z.B. die entsprechenden Chloride, Acetate oder deren Tetramin-Komplexe eingesetzt werden, im Fall von Palladium sollen hier Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-acetat und der Palladium(II)-tetraminchloro-Komplex genannt werden. Hierbei ist

die Menge der Metallsalze so zu wählen, daß auf dem resultierenden Oxidationskatalysator Konzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-% an Platinmetall erzielt werden.

- 5 Ebenso kommt hier die Umsetzung mit entsprechenden Chelatkomplexen der Platinmetalle in unpolaren Lösungsmitteln in Betracht, etwa mit Acetylacetonaten, Acetonylacetonaten oder Phosphinkomplexen.
- 10 Auch das Aufbringen in Form von entsprechenden Carbonylkomplexen der Platinmetalle ist möglich. Hierbei arbeitet man zweckmäßigerweise in der Gasphase unter erhöhtem Druck oder imprägniert mit diesen Carbonylkomplexen in überkritischen Lösungsmitteln wie CO₂.
- 15 Nach gegebenenfalls erforderlicher Trocknung und/oder gegebenenfalls einem Brennschritt der so erhaltenen Katalysatorvorstufe wird die Verteilung der Bindungsenergiezustände vorzugsweise durch partielle Reduktion vorliegender höherer Oxidationsstufen der Platinmetalle, insbesondere durch Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre, eingestellt. Liegen die Platinmetalle bereits in der Oxidationsstufe 0 vor, so beim Aufbringen als Carbonylkomplexe, muß partiell oxidiert werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße
- 25 Oxidationskatalysator mit Salzlösungen der Platinmetalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 imprägniert und anschließend der getrocknete Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C, insbesondere 25 bis
- 30 100°C, vor allem 30 bis 70°C, durchführt.

- Wird bei dieser partiellen Reduktion durch Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre die Temperatur zu hoch gewählt, liegen die Platinmetalle nahezu ausschließlich in der Oxidationsstufe 0,
- 35 d.h. als Metalle, und in Form größerer Agglomerate vor, was im mikroskopischen Bild am Auftreten von Metall-Clustern mit Größen über 1,0 nm erkennbar ist.

- Die vorgenannten Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolithstruktur, insbesondere hierbei solche mit MFI-Pentasil-Zeolithstruktur, werden in der Regel hergestellt, indem man eine Synthesegel, bestehend aus Wasser, einer Titan- bzw. Vanadiumquelle und Siliciumdioxid in geeigneter Weise unter Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ("Schablonenverbindungen")
- 45 bindungen") unter hydrothermalen Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, Alkali oder Fluorid als Mineralisatoren kristallisiert. Als organische stickstoffhaltige

5

Verbindungen kommen beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder Salze oder das freie Hydroxid von Tetraalkylammonium, speziell von Tetrapropylammonium, in Betracht.

- 5 Bei der Herstellung der Titan- bzw. Vanadiumsilikalite muß eine Verunreinigung mit größeren Mengen an Alkali- oder Erdalkali-metallverbindungen vermieden werden; Alkaligehalte (insbesondere an Natrium oder Kalium) <100 ppm sind erstrebenswert, um später einen ausreichend aktiven Oxidationskatalysator zu erhalten.
- 10 Die Kristallisation der phasenreinen Struktur des Titan- bzw. Vanadiumsilikalits erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 140-190°C, insbesondere 160-180°C, innerhalb einer Zeitdauer von 2 bis 7 Tagen, wobei bereits nach ca. 4 Tagen gut kristallines
- 15 Produkt erhalten wird. Durch starkes Rühren und einen hohen pH-Wert von 12-14 während der Kristallisation kann die Synthesedauer einerseits und die Kristallitgröße andererseits deutlich verringert werden.
- 20 Von Vorteil sind beispielsweise Primärkristallite von 0,05 bis 0,5 µm, insbesondere aber solche mit Größen von weniger als 0,2 µm im mittleren Partikeldurchmesser.
- Nach der Kristallisation kann der Titan- bzw. Vanadiumsilikalit
- 25 nach an sich bekannten Methoden abfiltriert, gewaschen und bei 100-120°C getrocknet werden.
- Zur Entfernung der in den Poren noch vorliegenden Amin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen kann das Material noch einer
- 30 thermischen Behandlung an Luft oder unter Stickstoff unterzogen werden. Dabei ist es vorteilhaft, das Abbrennen des Templates unter Bedingungen vorzunehmen, die den Temperaturanstieg auf Werte <550°C begrenzen.
- 35 Zur Modifizierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators können außer den schon genannten Zusätzen von Platinmetallen und sonstigen Elementen die nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten Methoden der Verformung unter Zuhilfenahme eines Binders, des Ionenaustausches und der Oberflächenmodifizierung,
- 40 beispielsweise über chemical vapor deposition (CVD) oder chemische Derivatisierung wie etwa Silylierung, zum Einsatz gelangen.

Das Vorliegen der für eine Oxidationsreaktion benötigten Katalysatorfunktionen kann durch IR-Spektroskopie geprüft werden: bei

45 550 cm⁻¹ und bei 960 cm⁻¹ treten signifikante Banden auf, die das

Vorliegen der erwünschten Festkörper-Kristallinität sowie der benötigten Oxidationsaktivität anzeigen.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator kann bei einer Reihe von Oxidationsreaktionen mit guter Wirkung eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind hier die Epoxidierung von Olefinen und die Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

Wird die Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in einer Suspensionsfahrweise in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich $H_2:O_2 = 1:10$ bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:2,5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt in der Regel bei 1:1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:1,7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppel-

bindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, 10 Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α -Methyl- 15 styrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für 20 die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung 25 heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators durchführt.

Wie bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung kann man auch hier in flüssiger Phase in Suspensionsfahrweise oder in der Gasphase oder 30 in Überkritischer Phase mit einer Festbettanordnung arbeiten. Bezüglich der Temperatur und mitzuverwendender Lösungsmittel gilt ebenfalls das dort Gesagte. Der Druck kann in einem tränergashaltigen System bis zu 100 bar betragen. Das molare Verhältnis von $H_2:O_2$ liegt üblicherweise bei 1:15 bis 1:1, insbesondere 1:10 35 bis 1:1.

Eine Regenerierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators ist ebenfalls in einfacher Weise möglich. Desaktivierte Katalysatoren können durch kontrolliertes Abbrennen von Kohlenstoffbelegungen im Temperaturbereich von 350 bis 650°C und nachfolgende Reduktion mit beispielsweise Wasserstoff wieder in eine aktive Form zurückgeführt werden. 40

Bei geringer Belegung kann der Katalysator auch durch einen einfachen Waschprozeß wieder regeneriert werden. Je nach Bedarf kann der Waschvorgang im neutralen, sauren oder basischen pH-Bereich durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann auch mittels einer 45

mineralsauren Wasserstoffperoxidlösung die Katalysatoraktivität wieder regeneriert werden.

- Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne daß jedoch dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre.

Beispiel 1

- 10 Dieses Beispiel beschreibt die Kristallisation eines Titansilikats.

- Dazu wurden in einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb
15 von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C
20 bis 100°C wurde das durch Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l-fassenden Rührautoklaven. Mit einer Heizrate von 3°C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf
25 eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g). Abschließend wurde unter
30 Luft bei 500°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch vorhandene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

- Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkali (Kalium) unterhalb von <0,01 Gew.-%. Die Ausbeute (auf eingesetztes SiO₂ gerechnet) betrug 97 %. Die Kristallitgröße lag bei ca.
35 0,1 - 0,15 µm und das Produkt zeigte im IR typische Banden bei 960 cm⁻¹ und 550 cm⁻¹.

40 Beispiel 2

- Zur Imprägnierung mit Palladium wurde zunächst mit 0,515 g Palladium(II)-chlorid und 120 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine fleischfarbene
45 Lösung hergestellt. In einem Rundkolben wurden 60 g des frisch hergestellten Titansilikats aus Beispiel 1 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamtmenge der vor-

9

bereiteten Pd-Tetraminchloro-Komplexlösung und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei 90 - 100°C unter Vakuum (5 mbar) eingedampft. Das weiße Produkt 5 wurde direkt zur Reduktion weiterverwendet.

In einem Labordrehrohrofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge in der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Pd-imprägnierten Produktes innerhalb von 90 Min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gas- 10 mischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Das fertige Produkt war von heller Farbe und zeigte mittels transmissionselektronenmikroskopischer (TEM)-Analyse keine 15 metallischen Palladium-Cluster mit Größen über 1,0 nm. Der Palladiumgehalt wurde naßchemisch zu 0,49 Gew.-% bestimmt. Mittels XPS fand man die drei vorn genannten Bindungsenergiezustände des Pd-3d_{5/2}-Photoelektrons (formell entsprechend den Oxidationsstufen +2, +1 und 0).

20 EXAFS-Messungen an dieser Probe zeigten ein Signal für Pd-O- oder Pd-N-Bindungsabstände von $2,02 \pm 0,02$ Å. Pd-Pd-Bindungsabstände von $2,74 \pm 0,02$ Å oder $3,04 \pm 0,02$ Å wurden nicht beobachtet.

25 Beispiel 3

Mit dem Katalysator aus Beispiel 2 wurde in einer Druck-Apparatur unter Explosionsschutz die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid in Suspensionsfahrweise bei 25 - 30°C 30 untersucht.

Dazu wurden in den Druckreaktor 0,1 g Katalysator in 10 ml tert. Butanol als Lösungsmittel suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,1 l/min Wasserstoff für die Dauer von 30 min behandelt. Danach 35 wurden auf den Reaktor 40 bar Stickstoff aufgepreßt und druckgeregelt 10 ml/min Wasserstoff sowie 100 ml/min Sauerstoff für die Dauer von 4,5 Stunden eindosiert. Aus der Gesamtmenge von 0,132 Mol Wasserstoff und 1,32 Mol Sauerstoff wurden nach Entspannen im Reaktionsaustrag 0,281 Gew.-% Wasserstoffperoxid 40 mittels Jodometrie titrimetisch nachgewiesen.

Bei der Wiederholung des Versuches in deionisiertem Wasser als Lösungsmittel entstanden aus 0,129 Mol Wasserstoff und 1,29 Mol Sauerstoff insgesamt 0,196 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

10

Wurde Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, bildete sich aus 0,129 Mol Wasserstoff und 1,29 Mol Sauerstoff, 0,382 Gew.-% Wasserstoffperoxid im Reaktionsauszug.

5 Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit tert.-Butanol als

10 Lösungsmittel.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml tert.-Butanol als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Minuten mit 0,45 l/h Wasserstoff
15 begast. Bei 45°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/h Propen, 0,45 l/h Wasserstoff, 0,45 l/h Sauerstoff und 1,5 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 5 Stunden einen
20 Umsatz an Propen von 0,6 % mit einer Selektivität zu Propan von 90,4 % und zu Propylenoxid von 9,4 %.

Beispiel 5

25 Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol als Lösungsmittel.

30 In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml Methanol als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 min mit Wasserstoff 0,45 l/h begast. Bei 22°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/h Propen, 0,9 l/h Wasserstoff, 0,9 l/h Sauerstoff und 3 l/h
35 Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 17 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,8 % mit einer Selektivität zu Propan von 94,7 % und zu Propylenoxid von 5,2 %.

40

Beispiel 6

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach

45 Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Wasser als Lösungsmittel.

11

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml deionisiertem Wasser als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Min mit Wasserstoff 0,45 l/h begast. Bei 50°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/l Propen, 0,90 l/h Wasserstoff, 0,90 l/h Sauerstoff und 3 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 3 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,4 % mit einer Selektivität zu Propan von 5,9 % und zu Propylenoxid von 94,0 %, nach 5 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,8 % mit Selektivität zu Propylenoxid von 92,3 % und nach 20 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,1 % mit Selektivität zum Propylenoxid von 91,1 %.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadium-
5 silikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen
10 vorliegen.
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% Palladium, dadurch gekennzeichnet, daß das Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezu-
15 ständen vorliegt.
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 oder 2 mit einem zu-
sätzlichen Gehalt an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold.
20
4. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01:1 bis 0,1:1.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der Platinmetalle, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an
30 die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators nach
35 Anspruch 5 durch Imprägnieren mit Salzlösungen der Platinmetalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 und anschließende Hydrierung des getrockneten Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C durchführt.
40
7. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxi-
dationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 umsetzt.
45

13

8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 7 oder 8.
10. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durchführt.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

14

Oxidationskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und
Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

5 Zusammenfassung

Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsili-
kaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis
20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe
10 Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, da-
durch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens
zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen und vor-
zugsweise keine Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 95/02651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J29/04 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 469 662 (ENIRICERCH SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 5 February 1992 see claims 1,3-5	1,2,4
Y	---	7-10
A	EP,A,0 325 053 (MOBIL OIL CORP) 26 July 1989	
A	EP,A,0 326 759 (MOBIL OIL CORP) 9 August 1989	
A	WO,A,87 02910 (USS ENG & CONSULT) 21 May 1987	
A	EP,A,0 190 609 (ENICHEM SINTESI) 13 August 1986	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 1995

Date of mailing of the international search report

29.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 95/02651

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP,A,0 230 949 (ENIRICERCHE SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5 August 1987 see example 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/EP 95/02651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0469662	05-02-92	IT-B- 1243772	28-06-94
		AT-T- 128111	15-10-95
		DE-D- 69113163	26-10-95
		JP-A- 4288029	13-10-92
		US-A- 5409876	25-04-95
		US-A- 5235111	10-08-93
EP-A-0325053	26-07-89	US-A- 4827068	02-05-89
		AU-B- 2746288	29-06-89
		JP-A- 2006323	10-01-90
EP-A-0326759	09-08-89	US-A- 4828812	09-05-89
		AU-B- 2741088	29-06-89
		JP-A- 2004455	09-01-90
WO-A-8702910	21-05-87	US-A- 4711869	08-12-87
		CA-A- 1279633	29-01-91
		EP-A, B 0246272	25-11-87
		JP-C- 1834226	29-03-94
		JP-A- 62114656	26-05-87
		US-A- 4814531	21-03-89
EP-A-0190609	13-08-86	CA-A- 1265810	13-02-90
		JP-A- 61183275	15-08-86
EP-A-0230949	05-08-87	DE-A- 3780476	27-08-92
		JP-A- 62185081	13-08-87
		US-A- 4824976	25-04-89
		US-A- 4937216	26-06-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02651

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J29/04 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 469 662 (ENIRICERCH SPA ; SNAM PROGETTI (IT)) 5.Februar 1992 siehe Ansprüche 1,3-5	1,2,4
Y	---	7-10
A	EP,A,0 325 053 (MOBIL OIL CORP) 26.Juli 1989	
A	EP,A,0 326 759 (MOBIL OIL CORP) 9.August 1989	
A	WO,A,87 02910 (USS ENG & CONSULT) 21.Mai 1987	
A	EP,A,0 190 609 (ENICHEM SINTESI) 13.August 1986	

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20.November 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29.11.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02651

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 230 949 (ENIRICERCH SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5. August 1987 siehe Beispiel 3 -----	7-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0469662	05-02-92	IT-B- 1243772	28-06-94
		AT-T- 128111	15-10-95
		DE-D- 69113163	26-10-95
		JP-A- 4288029	13-10-92
		US-A- 5409876	25-04-95
		US-A- 5235111	10-08-93
EP-A-0325053	26-07-89	US-A- 4827068	02-05-89
		AU-B- 2746288	29-06-89
		JP-A- 2006323	10-01-90
EP-A-0326759	09-08-89	US-A- 4828812	09-05-89
		AU-B- 2741088	29-06-89
		JP-A- 2004455	09-01-90
WO-A-8702910	21-05-87	US-A- 4711869	08-12-87
		CA-A- 1279633	29-01-91
		EP-A, B 0246272	25-11-87
		JP-C- 1834226	29-03-94
		JP-A- 62114656	26-05-87
		US-A- 4814531	21-03-89
EP-A-0190609	13-08-86	CA-A- 1265810	13-02-90
		JP-A- 61183275	15-08-86
EP-A-0230949	05-08-87	DE-A- 3780476	27-08-92
		JP-A- 62185081	13-08-87
		US-A- 4824976	25-04-89
		US-A- 4937216	26-06-90